

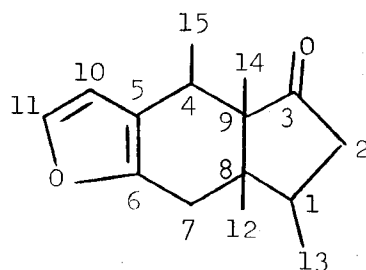
Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (10 muka surat).

1. Sebatian semulajadi pinguisone dikatakan mempunyai struktur (1).



(1)

Spektrum ^{13}C NMR-nya adalah seperti yang berikut:

8.84, q	28.53, t	45.50, s	141.17, d
13.52, q	29.51, d	56.48, s	147.99, s
13.84, q	32.11, d	109.26, d	215.26, s
18.91, q	41.53, t	117.77, s	

- (a) Peruntukkan sebanyak yang mungkin isyarat-isyarat ini kepada karbon yang bersesuaian dalam struktur (1). Secara ringkasnya pula, berikan ulasan bagi pilihan anda.

(10 markah)

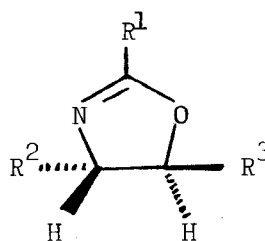
- (b) Puncak asas dalam spektrum jisim ditempatkan pada m/e 108 (100%). Berikan formula bagi serpihan utama itu dan berikan pula pendapat anda tentang mekanisme yang boleh menjelaskan pemecahan utama itu.

(6 markah)

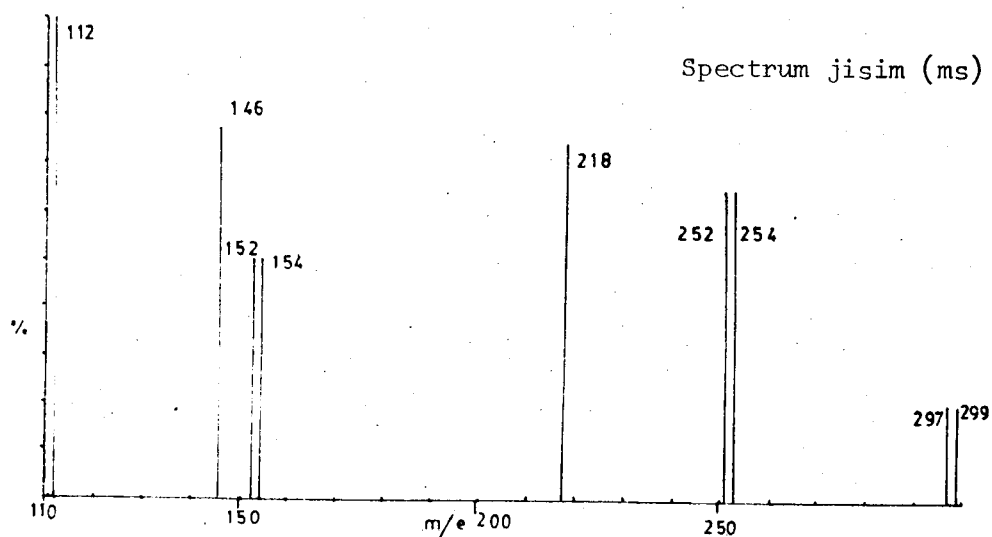
- (c) NMR proton menunjukkan dua isyarat 3H singlet pada 0.46 ppm dan 0.72 ppm. Peruntukkan isyarat-isyarat itu kepada kumpulan yang bertanggungjawab dalam (1) itu.

(4 markah)

2. Suatu oksazolina dipercayai mempunyai struktur separuh (2) di mana R^1 , R^2 , dan R^3 merupakan kumpulan penukarganti tertentu. Pastikan kumpulan-kumpulan ini daripada maklumat spektroskopi yang diberikan.



(2)



^1H NMR (CDCl_3) ppm : 1.96 (3H,d); 3.4 (3H,s); 3.6 (2H,d);
4.2 (1H, m); 4.7 (1H,q); 5.46 (1H,d); 7.4 (5H,br. s).

^{13}C NMR (CDCl_3) ppm : 22.5 (q); 36.6 (d); 59.2 (q); 73.7 (t);
74.5 (d); 84.01 (d); 125.3 (d), 128.1 (d); 128.6 (d), 140.3 (s);
166.6 (s).

Penyinaran isyarat proton pada 3.6 ppm jatuhkan multiplet pada
4.2 ppm kepada singlet dalam eksperimen resonans dubel.

(14 markah)

Apakah pemecahan yang mungkin menjelaskan serpihan pada m/e
254/252 (66%) dan m/e 218 (73%).

(6 markah)

3. (a) Terangkan bidang spektroskopi serta maksud istilah spektroskopi
yang diberikan di bawah ini.

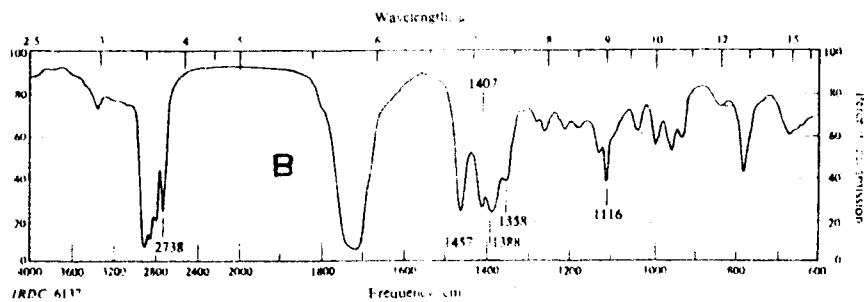
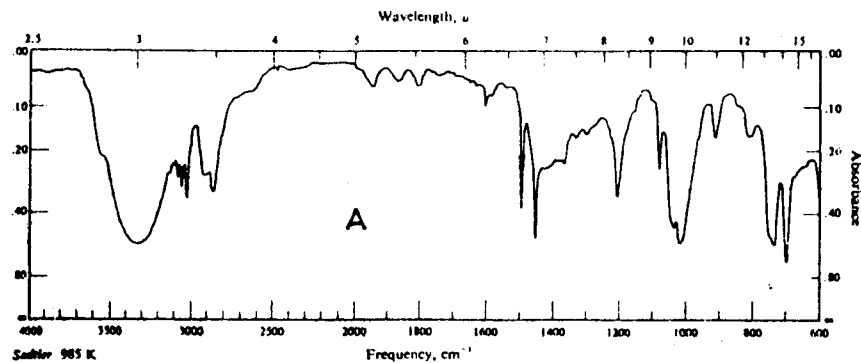
- (i) puncak metastabil
- (ii) penggeseran batokromik
- (iii) kuartet
- (iv) kepingan KBr

(12 markah)

...4/-

(b) Peruntukkan spektrum A dan B infra-merah yang ditunjukkan di bawah ini kepada salah satu sebatian yang berikut ini. Ulasakan.

- (i) n-butanal
- (ii) asetofenon
- (iii) etil asetat
- (iv) fenol
- (v) benzil alkohol



(8 markah)

...5/-

4. (a) Apabila oktalin (3) diolahkan dengan natrium dikromat dihidrat, satu hasil sebanyak 20%, $C_{12}H_{18}O$ diperolehi yang mempunyai ciri spektroskopi berikut:

UV : λ_{\max} (EtOH): 229 nm (ϵ 10,500)

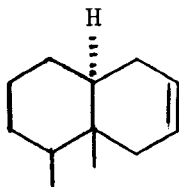
IR : ν_{\max} (filem): 1667, 1613 dan 680 cm^{-1}

NMR δ (isyarat penting saja): 0.79 (3H,s), 0.95

(3H,d, $J = 10\text{ Hz}$), 5.95 (1H,d, $J = 9.5\text{ Hz}$),

7.20 (1H,d, $J = 9.5\text{ Hz}$) ppm

Apakah struktur yang mungkin bagi hasil ini?



(3)

(10 markah)

- (b) Apakah ciri-ciri utama dalam spektrum jisim yang boleh digunakan untuk memastikan kehadiran kumpulan berfungsi yang berikut ini:

(i) $RCOCH_3$

(ii) RNH_2

(iii) RSH

(iv) $RCHO$

(10 markah)

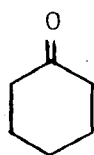
...6/-

5. (a) Berikan ulasan untuk pengamatan yang berikut:

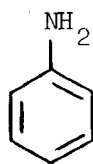
- (i) Spektrum NMR proton bagi sikloheksanon (4) menunjukkan dua kelompok isyarat yang dipusatkan pada agaknya 2.6 ppm (4H) dan 1.5 ppm (6H, lebar). Akan tetapi selepas diolahkan dengan NaOD/D₂O, isyarat pada 2.6 ppm sekarang luput.
- (ii) Jalur amat pada 230 nm dalam spektrum UV bagi anilina (5) luput apabila anilina terkena asid (H⁺).
- (iii) Jalur peregang OH dalam spektrum IR bagi suatu alkohol mudah seperti butanol semakin tajam semakin cairnya larutan; akan tetapi bentuk jalur itu bagi suatu asid mudah seperti asid asetik tetap lebar dan tidak bergantung kepada kepekatan.

(10 markah)

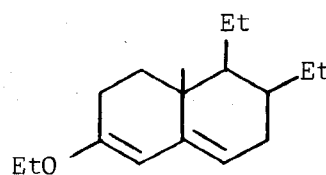
(b) Ramalkan penyerapan UV, λ_{\max} bagi sebatian (6) - (8) yang berikut ini:



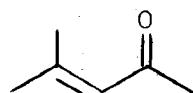
(4)



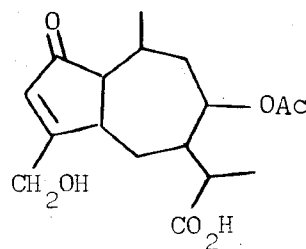
(5)



(6)



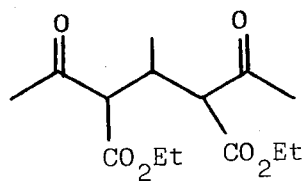
(7)



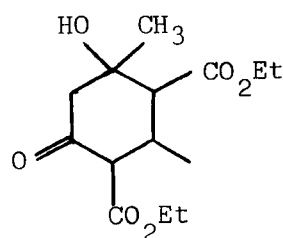
(8)

(10 markah)

8. (a) Apabila etil asetoasetat ditindak balaskan dengan asetaldehid di bawah kehadiran bes, satu hasil didapati yang mungkin mempunyai struktur (9) atau (10) mengikut ramalan mekanisme kondensasi. Jelaskan bagaimana spektrum jisim, spektrum infra-merah, spektrum ultra-ungu, spektrum proton dan ^{13}C boleh, secara berasingan memilih antara dua kemungkinan itu.



(9)



(10)

Jikalau kaedah spektroskopi tidak ada bagaimanakah anda akan menyelesaikan masalah ini?

(14 markah)

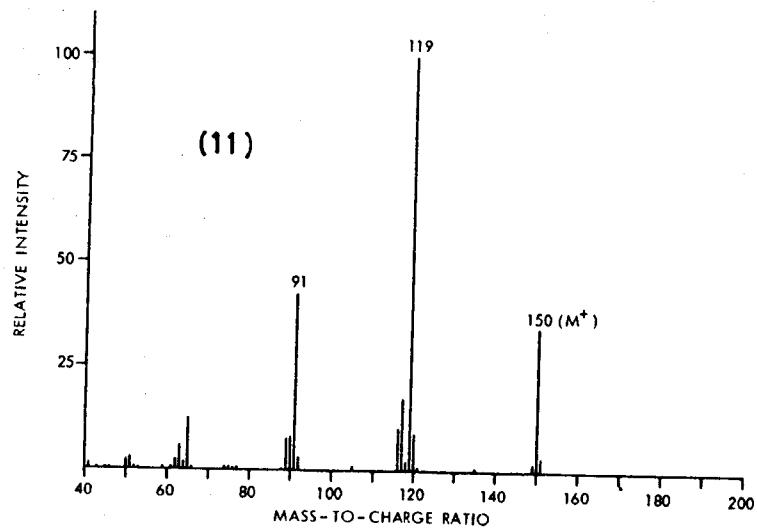
- (b) Lukis secara nyatanya bentuk isyarat-isyarat proton dalam sistem AMX di mana H_A berada pada 2.97 ppm, H_B di 2.45 ppm dan H_X pada 9.86 ppm dengan $J_{AX} = 3.5 \text{ Hz}$, $J_{BX} = 3.5 \text{ Hz}$ dan $J_{AB} = 12 \text{ Hz}$.

(6 markah)

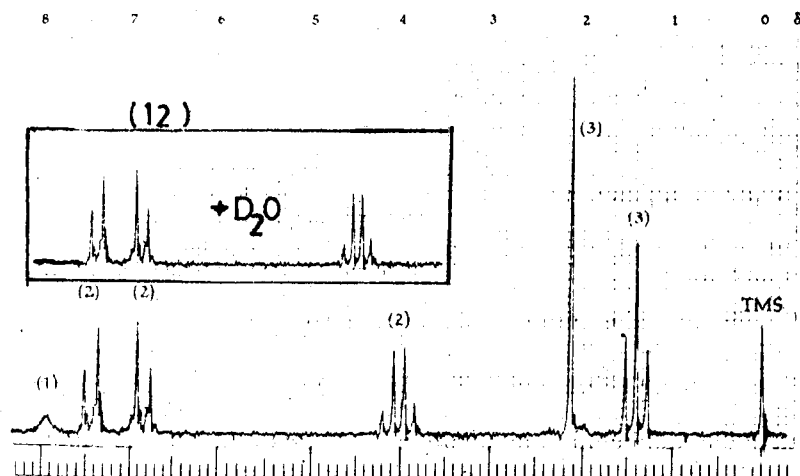
...8/-

7. Cuba selesaikan struktur bagi sebatian (11 - 14) daripada spektrum-spektrum yang ditunjukkan di bawah ini.

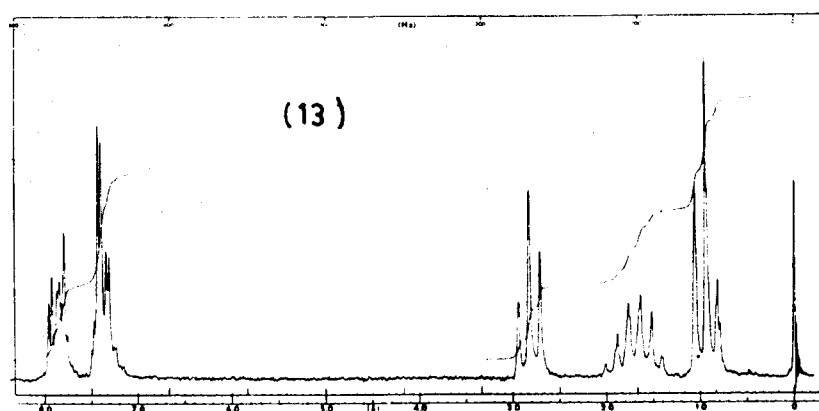
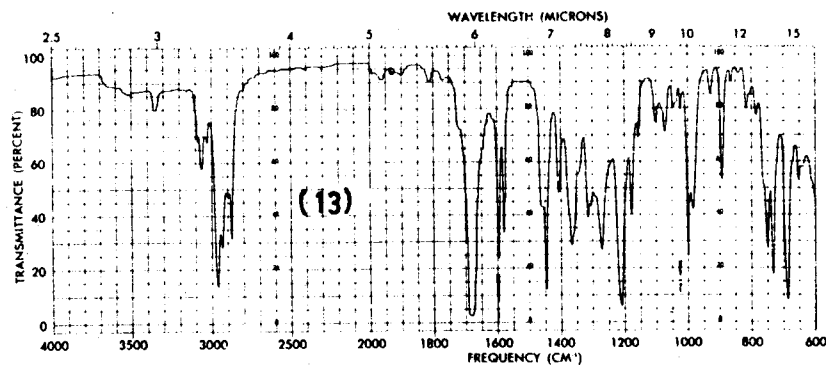
(a) Spektrum Jisim bagi (11), $C_9H_{10}O_2$



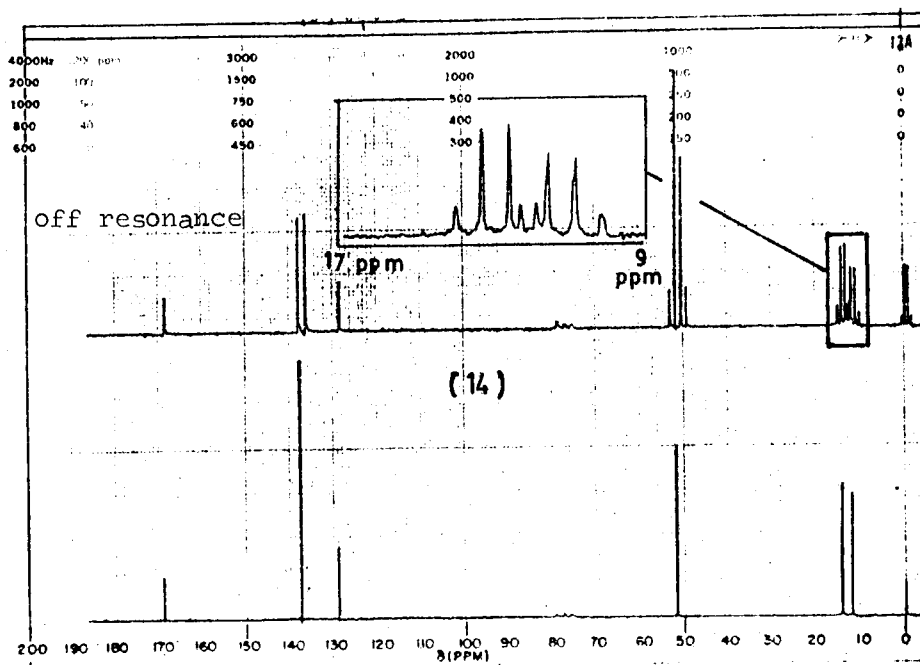
(b) Spektrum NMR proton (12), $C_{10}H_{13}NO_2$



(c) Spektrum IR dan NMR bagi (13), $C_{10}H_{12}O$



(d) Spektrum NMR ¹³C bagi sebatian (14), $C_6H_{10}O_2$



Jadual Spektroskopi Untuk KOE 352

Karbon-13 NMR

Proton NMR(H)



Jenis Karbon

 δ

Jenis Karbon

 δ

	δ
RCH ₃	0.2
R ₂ CH ₂	0.9
R ₃ CH	1.3
C=C-H	1.5
C=C-H	4.6-5.9
Ar-H	2-3
Ar-C-H	6-8.5
C=C-CH ₃	2.2-3
	1.7
HC-F	4-4.5
HC-Cl	3-4
HC-Br	2.5-4
HC-I	2-4
HC-OH	3.4-4
HC-OR	3.3-4
RCOO-CH	3.7-4.1
HC-COOR	2-2.2
HC-COOH	2-2.6
HC-C=O	2-2.7
RCHO	9-10
ROH	1-5.5
ArOH	4-12
C=C-OH	15-17
RCOOH	10.5-12
RNH ₂	1-5

C-I	0-40	=C	100-150
C-Br	25-65	C-O	40-80
C-Cl	35-80	C=O	170-210
-CH ₃	8-30		110-160
-CH ₂ -	15-55	C-N	30-65
 CH	20-60		
≡C	65-85		

Constants for Calculation of Absorption Maxima of Substituted Dienes*

Parent diene base absorption†	
heteroannular and acyclic	214 mμ
homoannular	253 mμ
Extended conjugation (per C=C)	+ 30 mμ
Alkyl substituent (per group)	+ 5 mμ
O Acyl	+ 0 mμ
O Alkyl	+ 6 mμ
S Alkyl	+ 30 mμ
Cl, Br	+ 5 mμ
N Alkyl ₂	+ 60 mμ
Exocyclic double bond	+ 5 mμ

Penyerapan IR

cm⁻¹

C-H	2850-2960
	1350-1470
C-H	3020-3080 (m)
	675-1000
C-H	3000-3100 (m)
	675-870
C-H	3300
C=C	1640-1680 (v)
C=C	2100-2260 (v)
C≡C	1500, 1600 (v)
C-O	1080-1300
C=O	1690-1760
O-H	3610-3640 (v)
	3200-3600(broad)
	2500-3000 (broad)
N-H	3300-3500 (m)
C-N	1180-1360
C≡N	2210-2260 (v)
-NO ₂	1515-1560
	1345-1385

Constants for Calculation of Absorption Maxima of Unsaturated Carbonyl Derivatives*

Parent system† (acyclic or six-membered or larger ring ketone)	215 mμ
Five-membered ring ketone	- 10
Aldehydes	- 5
Carboxylic acids and esters	- 20
Extended conjugation	+ 30
Homodienic component	+ 39
Exocyclic double bond	+ 5
Alkyl substituent	
α	+ 10
β	+ 12
γ and higher	+ 18
Hydroxyl	
α	+ 35
β	+ 30
γ	+ 50
Alkoxy	
α	+ 35
β	+ 30
γ	+ 17
δ	+ 31
Acetoxy	α, β, or δ
Dialkylamino	β
Chlorine	α
	β
Thioalkyl	β
Bromine	α
	β

Solvent correction (relative to ethanol)†

Water	- 8 mμ
Methanol	0
Chloroform	+ 1
Dioxane	+ 5
Ether	+ 7
Hexane	+ 11

Berat Atom Relatif

603

H = 1.007,825	O = 15.994,915
C = 12.000,000	F = 18.998,405
N = 14.003,074	S = 31.972,074